

SESIÓN 3 — Ruptura homolítica y heterolítica; radicales, carbocationes, carbaniones

Química III · U1 RAP1 — Mecanismos y reacciones orgánicas (20 sesiones de 1h)

Generado por PDF Project

Objetivos de aprendizaje

- Diferenciar ruptura homolítica (radicales) de heterolítica (iones) y representarlas con puntos y cargas.
- Identificar y nombrar los intermedios reactivos: radicales libres, carbocationes y carbaniones.
- Explicar la estabilidad relativa de estos intermedios según efectos inductivos y resonancia.
- Relacionar, en el CTSA, los radicales con la formación de smog fotoquímico y la degradación de plásticos.

Activación de conocimientos previos

De la sesión 2

S3

Recuerde: la polaridad indica dónde se concentra la densidad electrónica. Hoy veremos qué pasa cuando un enlace se rompe y esos electrones se reparten de distinta forma.

Use la regla de octeto para contar electrones en cada intermediario. Un error típico es olvidar que el carbocatión tiene solo 6 electrones de valencia visibles y está incompleto.

Desarrollo del tema

Ruptura de un enlace

Un enlace covalente tiene un par de electrones. Al romperse, esos dos electrones pueden separarse de dos formas.

Ruptura homolítica

Cada átomo se queda con un electrón. Se producen radicales libres (especies con un electrón desapareado, denotado con un punto •).

Ejemplo con el cloruro de metilo bajo luz UV:



Cada fragmento conserva un electrón del enlace roto. Esta ruptura domina en reacciones por radicales (fotólisis, altas temperaturas, peróxidos).

Ruptura heterolítica

Los dos electrones se quedan con un solo átomo. Se forman iones: un catión y un anión.

Ejemplo:



o bien $\text{CH}_3\text{--Cl} \rightarrow \text{CH}_3^- + \text{Cl}^+$ (raro, el Cl es muy electronegativo).

Lo común con halógenos es que el halógeno retenga el par, dejando un carbocatión (CH_3^+).

KEY Tres intermedios

- Radical ($\text{R}^\bullet$): un electrón impar, neutro, muy reactivo, busca emparejarse.
- Carbocatión (R^+): carbono con solo 6 electrones, carga +, plano (sp^2), busca electrones.
- Carbanión (R^-): carbono con 8 electrones y carga -, piramidal, rico en electrones.

Estabilidad de carbocationes

El orden de estabilidad es: terciario (3°) > secundario (2°) > primario (1°) > metilo. Por qué: los grupos alquilo donan densidad por efecto +I y estabilizan la carga positiva. La resonancia estabiliza aún más (por ejemplo, el carbocatión bencílico o alílico).

STA B Jerarquía

- $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ terciario: muy estable.
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ secundario: estable.
- CH_3CH_2^+ primario: poco estable.
- CH_3^+ metilo: muy inestable.

Esto predice qué ruta de reacción es favorable (la que forma el carbocatión más estable).

Estabilidad de carbaniones y radicales

Los carbaniones se estabilizan cuando el carbono negativo está unido a grupos electronegativos que dispersan carga ($-\text{I}$), o por resonancia (carbanión adyacente a $\text{C}=\text{O}$).

Los radicales siguen un orden parecido al de carbocationes: terciario > secundario > primario, por hiperconjugación.

Cómo dibujarlos bien

En la pizarra, el carbocatión se dibuja con el carbono y un signo +; el radical con un punto $\bullet$ sobre el carbono; el carbanión con $-$. Nunca omita la carga ni el punto: cambian todo el mecanismo.

Enfoque CTSA

Smog y radicales

CTS
A

En la atmósfera de la Ciudad de México, los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles, bajo luz solar, generan radicales ($\cdot\text{OH}$, $\text{ROO}\cdot$) que propagan reacciones y forman ozono troposférico y smog. Los radicales también degradan plásticos por fotólisis UV, fragmentándolos en microplásticos.

Pregunte: si los radicales degradan plástico, ¿por qué tardan tanto? (La energía de disociación de C–C es alta; se necesita UV fuerte y tiempo; por eso persisten años).

Ejercicio resuelto

Tipo de ruptura

Tip aplicado: cuenta electrones

Enunciado: El enlace C–Br del bromoetano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$) se rompe. (a) Escriba la ruptura homolítica y nombre los productos. (b) Escriba la ruptura heterolítica favorecida (el Br se lleva el par) y nombre los productos. Resolución: (a) Homólisis: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{Br}\cdot$. Productos: radical etilo y átomo de bromo radical. Cada uno conserva un electrón del enlace roto. (b) Heterólisis favorecida: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2^+ + \text{Br}^-$. Productos: catión etilo (carbocatión primario) y anión bromuro. El bromo, más electronegativo, retiene el par electrónico. Respuesta modelo: la homólisis da radicales; la heterólisis da iones, y con halógenos la forma iónica suele dejar el carbocatión del lado del carbono.

Cierre y resumen

- La ruptura homolítica reparte un electrón por lado y forma radicales ($\text{R}\cdot$).
- La heterolítica entrega ambos electrones a un átomo y forma iones (carbocatión R^+ y anión).
- La estabilidad de carbocationes sigue $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{metilo}$, por efecto +I e hiperconjugación; la resonancia estabiliza aún más.
- Estos intermedios son el "puente" de toda reacción orgánica y explican su rapidez y producto.
- En el CTSA, los radicales conectan con smog, ozono y degradación de plásticos.